

LAMINATED POROUS SHEET

Publication number: JP1176549

Publication date: 1989-07-12

Inventor: TAMURA SHOHEI; SASAKI SADAMITSU; ITO
KENICHIRO; ICHINOSE TAKASHI; MOCHIZUKI KEIKO

Applicant: NITTO DENKO CORP

Classification:

- international: **B32B5/32; B32B27/00; B32B5/22; B32B27/00; (IPC1-7): B32B5/32; B32B27/00**

- European:

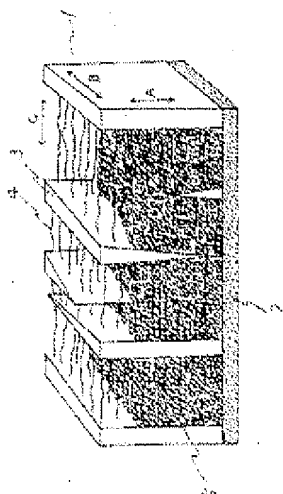
Application number: JP19870335589 19871229

Priority number(s): JP19870335589 19871229

Report a data error here

Abstract of JP1176549

PURPOSE:To impart desired function to a PTFE(polytetrafluoroethylene) porous sheet, by laminating a porous sheet of the same kind or different kind to the PTFE porous sheet having a microstructure. **CONSTITUTION:**This laminated sheet consists of the first porous sheet 1 made of PTFE and the other sheet of the same kind or the second porous sheet 2 and the first porous sheet has a microstructure consisting of continuous knots 3 arranged almost in parallel to each other and a large number of small fibers 4 connecting said knots each other and the gaps between the knots are filled with a fine powder 5. As the second porous sheet, one not permitting the aforementioned fine powder to pass is used. As mentioned above, since the first porous sheet is filled with the fine powder and the second porous sheet having pores is laminated to the first porous sheet, the detachment of the fine powder is not generated and the function due to the fine powder can be kept for a long period of time.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A)

平1-176549

⑬ Int.Cl.⁴B 32 B 5/32
27/00

識別記号

庁内整理番号

7016-4F
6762-4F

⑭ 公開 平成1年(1989)7月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 積層多孔質シート

⑯ 特 願 昭62-335589

⑰ 出 願 昭62(1987)12月29日

⑱ 発 明 者 田 村 正 平 神奈川県横浜市港南区丸山台2丁目38番25号
 ⑱ 発 明 者 佐 々 木 貞 光 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会
 社内
 ⑱ 発 明 者 伊 藤 健 一 郎 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会
 社内
 ⑱ 発 明 者 一 瀬 尚 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会
 社内
 ⑱ 発 明 者 望 月 恵 子 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会
 社内
 ⑲ 出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

2

明 細 書

1. 発明の名称

積層多孔質シート

2. 特許請求の範囲

ポリテトラフルオロエチレン製の第1の多孔質シートと、該第1の多孔質シートと同種或いは異種の第2の多孔質シートから成る積層多孔質シートであって、下記特性：

(a) 第1の多孔質シートは、互にほぼ平行に配列された連続状結節と、結節相互を連結する多数の小繊維から成るマイクロ構造を有し、

(b) この第1の多孔質シートの結節間には微粉末が充填されており、

(c) そして、第2の多孔質シートは前記微粉末を通過させないものであること、

を有することを特徴とする積層多孔質シート。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEと称す)多孔質体を主材とし、種々の機能

を付与せしめた積層多孔質シートに関する。

(従来の技術)

PTFEの延伸による多孔質化技術は、例えば特公昭42-13560号公報、特公昭51-18991号公報等に記載されている。

上記延伸法は、未焼成のPTFE粉末にナフサのような液状潤滑剤を加えて成る混和物を押出等により所定形状に成形し(所謂、ペースト成形)、該成形物から潤滑剤を蒸発、抽出等により除去し(潤滑剤の除去は次工程の延伸時に行なってもよい)、或いは延伸後に行なってもよい)、次いで成形物をPTFEの融点よりも低い温度で延伸して多孔質化するものである。

而して、従来の延伸法によって得られる多孔質体のマイクロ構造は上記の特公昭51-18991号公報中の第1図に開示されている。即ち、第4図に示す如く、この多孔質体6は多数の小繊維7と点在状の結節8から成り、小繊維7は一方向に配向される(1軸延伸の場合、延伸方向に沿って配向される)と共に結節8はその長軸方向が小繊維7

の配向方向と直交する方向（延伸方向に直交する方向）に沿って配列しており、且つ結節が小繊維によって連結されている。なお、上記多孔質体のマイクロ構造は電子顕微鏡によって観察し得る。

そして、この多孔質シートは撥水性と通気性を兼備しており、スキーウェア等の衣料に適用されている。

また、優れた電気絶縁性の故に、電線被覆材への適用も提案されている。

（発明が解決しようとする問題点）

更に、近年、この多孔質シートに種々の機能を付与する技術の開発が始まっているが、現在のところ、有効な方法は見出されていない。

従って、本発明はPTFE多孔質シートに所望の機能を付与するための簡便な方法を提供することを目的とする。

（問題点を解決するための手段）

本発明者は上記目的を達成するため、先ず、従来のPTFE多孔質シートに所望の微粉末を充填することを試みた。

通過させないものであること、

を有することを特徴とするものである。

以下、図面を参照しながら本発明を説明する。第1図において、1はPTFEから成る第1の多孔質シートであり、その片面には同種或いは異種の第2の多孔質シート2が積層されている。

この第1の多孔質シート1は特異なマイクロ構造を有すると共に微粉末が充填されている。このマイクロ構造および微粉末の充填構造を説明するため、第1の多孔質シート1のみを拡大し、これを第2図に示す。

第2図から判るように、第1の多孔質シート1は、互にほぼ平行に配列された連続状結節3と、これら結節相互を連結する多数の小繊維4（太さは、通常、約 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ ）から成るマイクロ構造を有する。

第1の多孔質シート1における結節3の連続状とは、結節3がシートの厚さ方向（第2図中の矢印Aの方向）およびシートの一面方向（第2図中の矢印Bの方向、この実例では多孔質シート1の

しかしながら、この方法では、微粉末の脱落により、比較的短期間のうちに付与した機能が低下乃至喪失すると共に、微粉末の充填量を高めることができないことが判った。

そこで、本発明者は更に検討を続け、従来品とは異なるマイクロ構造を有するPTFE多孔質シートを用いると共に、この多孔質シートに同種或いは異種の多孔質シートを積層することにより、所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明に係る積層多孔質シートは、PTFE製の第1の多孔質シートと、該第1の多孔質シートと同種或いは異種の第2の多孔質シートから成る積層多孔質シートであって、下記特性：

(a) 第1の多孔質シートは、互にほぼ平行に配列された連続状結節と、結節相互を連結する多数の小繊維から成るマイクロ構造を有し、

(b) この第1の多孔質シートの結節間には微粉末が充填されており、

(c) そして、第2の多孔質シートは前記微粉末を

幅方向）において長尺状であることを意味する。そして、これら連続状結節の寸法は多孔質シートの製造条件によって変わり得るが、通常、シート厚さ方向が約 $30 \sim 500 \mu\text{m}$ 、シートの一面方向が約 $200 \sim 10000 \mu\text{m}$ であり、更にシートの他面方向（第2図中の矢印Cの方向、この実例では多孔質シート1の長さ方向）が約 $10 \sim 70 \mu\text{m}$ である。

かような、結節の平行配列および連続形状は、従来の延伸PTFE多孔質体のそれが前述の如く、点状であるのに比べ著しい差異がある。

本発明はこのような特異なマイクロ構造を有する第1の多孔質シート1を用いるものであるが、これに加え更に、該多孔質シート1の連続状結節3相互間の空間に所望の微粉末5が充填される。

この微粉末5の粒径は多孔質シート1の結節間に充填し得るものであれば、特に限定されないが、通常は $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度である。

上記微粉末としては、触媒活性を付与するための酸化亜鉛、酸化チタン、光導電性を付与するた

めの酸化亜鉛、導電性付与のための酸化銅、カーボン粉末等を用いることができる。

また、ポリフッ化ビニリデン（以下、PVdF と称す）、PTFE、ポリエチレン等の粉末を充填し、孔径の調整されたフィルターとして用いることもできる。

本発明においては、所定の微粉末が充填せしめられた第1の多孔質シート1の片面もしくは両面に、第2の多孔質シート2が積層せしめられる。この多孔質シート2の材質は第1の多孔質シート1と同種或いは異種いずれでもよいが、多孔質シート1からの微粉末5の脱落を防止するため、その孔径は該粉末5の粒径よりも小さく設定される。

上記の如き本発明の積層多孔質シートは、例えば、第1の多孔質シートと第2の多孔質を重ね合わせ、これを熱ロールに押し当て（第2の多孔質シートがロール表面に接するよう）、両者を熱接合せしめ、次いで第1の多孔質シート側に微粉末分散液を供給し、該分散液の分散媒を透過除去せしめ（両多孔質シートを透過せしめて除去）る

に液状潤滑剤を加えて成る混和物がシート状に成形され、このシートから液状潤滑剤が除去される。この工程は前記従来のPTFE多孔質体の製法と同様であってよい。即ち、液状潤滑剤としては、PTFEの表面を濡らすことができ、シートを得た後に蒸発、抽出等によって除去し得るものが使用され、その具体例としては流動パラフィン、ナフサ、ホワイトオイル等の炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、シリコンオイル、フルオロクロロカーボンオイル、これら溶剤にポリイソブチレン、ポリイソブレン等の重合体を溶かした溶液、これらの2つ以上の混和物、表面活性剤を含む水または水溶液等が挙げられる。液状潤滑剤の使用量はPTFE粉末100重量部に対し通常約5～50重量部である。また、PTFE粉末に液状潤滑剤を加えて成る混和物の成形も、押出、圧延、圧縮或いはこれらを組み合わせた方法等を採用できる。

更に、シートからの液状潤滑剤の除去も、蒸発、

と共に、微粉末を第1の多孔質シート中に留置せしめる方法により得ることができる。なお、この際に微粉末の一部が分散媒と共に第1の多孔質シートを透過し、第2の多孔質シート側に移行することもあるが、この第2の多孔質シートの孔径は微粉末の粒径よりも小さいので、微粉末が脱落するような不都合は生じない。なお、両多孔質シートの積層は接着剤を点状、網目状、筋状等に塗布し、両シートを部分接着する方法によることもできる。

本発明は上記の如く、特異なマイクロ構造を有するPTFE多孔質シートを用いるものである。ここで該多孔質シートの製法の一例について述べる。この製法は、PTFE粉末に適量の液状潤滑剤を加えて成る混和物をシート状に成形し、このシートから液状潤滑剤を除去した後300℃よりも高く且つPTFEの融点よりも低い温度で加熱し、次いで前記加熱温度よりも低い温度で1軸延伸するものである。

上記製法においては、先ず未焼成のPTFE粉末

抽出等によって行なうことができる。

この方法においては、液状潤滑剤が除去されたシートが、次いで300℃よりも高く且つPTFEの融点よりも低い温度で加熱され、更に該加熱温度よりも低い温度で1軸延伸され、多孔質化される。

液状潤滑剤を除去したシートを延伸に先立ち、上記特定温度で加熱することおよび、その後の1軸延伸を該加熱温度よりも低い温度で施すことがこの方法の特徴である。上記特定温度でのシートの加熱時間は加熱温度等によって変わり得るが、通常、約5～30分である。この加熱後に行なわれる1軸延伸時の延伸率は延伸温度等によって変わり得るが、通常、約200～5000%である。また、該延伸時の温度は上記加熱工程の温度よりも低ければ特に限定されないが、好ましくは約100～300℃である。

このようにシートを特定温度で一旦加熱し、その後該温度よりも低い温度で1軸延伸すると前述の特異なマイクロ構造を有するPTFE多孔質シート

が得られることが判明した。しかしながら、これら操作による特異なマイクロ構造形成のメカニズムは未だ説明されていない。

なお、PTFE多孔質シートの寸法安定性向上のため、延伸後にその延伸状態を保持して（延伸方向の寸法を規制して）、加熱処理を施すことが好ましく、この加熱処理をPTFEの軟点以上で行なえば、多孔質シートが焼成され、寸法安定性が向上すると共に機械的強度も大きくなる。

（実施例）

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

実施例 1

未焼成のPTFEフラインパウダー 70 重量部と液状潤滑剤エタノール 30 重量部を均一に混合した混合物を温度 25℃に維持された 1 対の金属製圧延ロールを通す。この圧延を繰り返すと、混合物は膜厚度合が高まりシート状となる。

次に、このシート状物を室温にて乾燥し、エタノールを除去し、厚さ 100 μm の長尺シートを得

る。

次いで、このシートを 325℃の温度で 30 分間加熱し、その後温度 200℃で長尺方向に 200% 延伸し、厚さ 100 μm 、気孔率 75% の PTFE 多孔質シート（第 1 の多孔質シート）を得る。

一方、これとは別に前記の厚さ 100 μm の長尺シートを温度 200℃で、長尺方向に 2900% 延伸し、厚さ 20 μm 、気孔率 87% の PTFE 多孔質シート（第 2 の多孔質シート）を得る。

前記第 1 の多孔質シートと第 2 の多孔質シートの 1 枚ずつを重ね合わせ、これを表面温度が 360℃に維持された金属製熱ロール表面に押し当て（第 2 の多孔質シートがロール表面に接するように押し当てる）、両者を熱接着せしめる。

この熱接着シートを第 2 の多孔質シートが下側になるようにしてヌツチエ上に配置し、吸引ビンにセットし、PVdF 微粉末の分散液を流し込みながらアスピレータで吸引し、分散媒を透過除去する。

なお、分散液としては平均粒径 0.25 μm の PVdF 微粉末 0.1 重量部を n-ブタノール 100 重量部に

添加し、60 分間超音波分散を行なったものを用いた。

この吸引により、PVdF 微粉末は第 1 の多孔質シートの結節間に充填され、第 1 図および第 2 図に示すのと同構造の積層多孔質シートを得た。

参考のため、積層多孔質シートの走査型電子顕微鏡写真を第 3 図として示す。第 3 図は積層多孔質シートの第 1 の多孔質シート側から撮影した表面写真である。

第 3 図の写真により、結節 3 は互にほぼ平行に配列されると共に、シートの幅方向（第 3 図中の矢印 B の方向）において連続状となっていること、結節 3 間に微粉末 5 が充填されていること、および結節 3 は多数の小繊維 4 により連結されていることが視認される。

なお、第 3 図中の矢印 C は第 1 図中のそれと同様に第 1 の多孔質シートの長さ方向を示している。従って、小繊維 4 は多孔質シート 1 の延伸方向に沿って配向されていることも理解される。

（発明の効果）

本発明は上記のように構成されており、第 1 の多孔質シートに微粉末が充填され且つ該第 1 の多孔質シートに小孔径の第 2 の多孔質シートが積層されているので、微粉末の脱落を生ずるようなことがなく、また微粉末による機能が長期持続し得る特徴がある。

4. 図面の簡単な説明

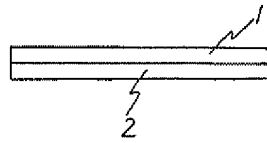
第 1 図は本発明に係る積層多孔質シートの実例を示す側面図、第 2 図は第 1 図に示す積層多孔質シートの構成部材である第 1 の多孔質シートの部分を拡大し、そのマイクロ構造を示した模式図（斜視図）、第 3 図は積層多孔質シートの走査型電子顕微鏡写真図（倍率 100 倍）、第 4 図は従来の PTFE 多孔質体のマイクロ構造を示す模式図である。

1…第 1 の多孔質シート 2…第 2 の多孔質シート
3…連続状結節 4…小繊維
5…微粉末

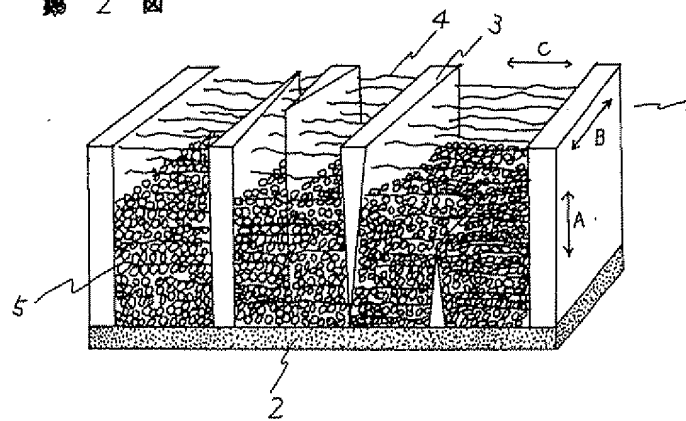
特許出願人

日東電気工業株式会社

第 1 図

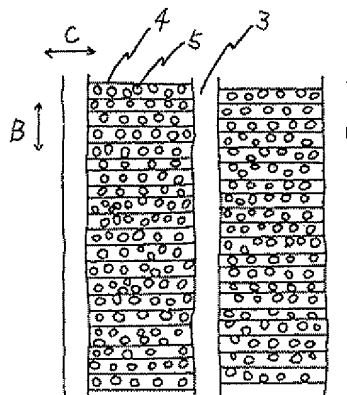


第 2 図

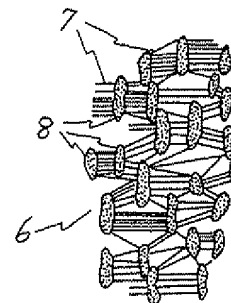


図面の浄書

第 3 図



第 4 図



手続補正書 (方式)

昭和 63 年 4 月 15 日

特許庁長官殿



1. 事件の表示

昭和 62 年 特許願 第 335589 号

2. 発明の名称

積層多孔質シート

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 567

住 所 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

名 称 (396) 日東電気工業株式会社

電 0726 (22) 2981~9

代表者 鎌 居 五 朗



4. 補正命令 の日付 昭和 63 年 3 月 29 日

5. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」および「図面の簡単な説明」の欄

(2) 図面 (第 3 図)

6. 補正の内容

別紙の通り

方式
審査



(1) 第 13 頁第 6 ~ 10 行の「参考……第 3 図の写真により、」を「第 3 図は積層多孔質シートを第 1 の多孔質シート側から走査型電子顕微鏡で観察し、これを模式的に示した平面図である。この図面から、」と補正します。

(2) 第 13 頁第 15 行の「視認される。」を「判る。」と補正します。

(3) 第 14 頁第 12 ~ 13 行の「第 3 図は……(倍率 100 倍)、」を「第 3 図は積層多孔質シートを第 1 の多孔質シート側から走査型電子顕微鏡(倍率 100 倍)で観察し、これを模式的に示した平面図、」と補正します。

(4) 第 3 図を添付のとおり補正します。

(以上)